

OSVJEŽIMO ZNANJE

Uređuje: Nenad Bolf



N. Bolf*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Savska c. 16/5a, 10 000 Zagreb

Produkti gorenja u industriji

U svim procesnim postrojenjima u kemijskoj industriji u kojima postoji gorenje prate se nastali plinovi zbog njihova potencijalnog utjecaja na okoliš i zdravlje. U ovom prilogu prikazat ćemo najvažnije nusproizvode gorenja u industrijskim procesima.

Gorenje ili izgaranje egzotermna je visokotemperaturna redoks-kemijska reakcija goriva (reducensa) i oksidansa, u pravilu atmosferskog kisika, koji stvara oksidirane, najčešće plinovite produkte, u smjesi koja se naziva dimni plin. Izgaranjem u peći javlja se plamen, a proizvedena toplina primjenjuje se na postrojenju.

Dimni plin nastaje kao proizvod izgaranja u peći, generatoru pare (termoelektrana), kotlu ili bilo kojem ložištu, predstavlja smjesu plinova nastalih oksidacijom gorivih sastojaka u gorivu te dušika i viška kisika koji ne sudjeluju u toj kemijskoj reakciji. Dimni plin se, prema tome, sastoji od suhog dimnog plina i vlage, koja se dovodi gorivom ili nastaje izgaranjem sadržanog vodika.

Fizikalno-kemijska svojstva dimnog plina ovise o vrsti (sastavu) goriva, o načinu izgaranja s obzirom na prečišćak zraka i o temperaturi. Glavni sastojci dimnog plina su: ugljikov dioksid (CO_2), koji nastaje potpunim izgaranjem ugljika, vodena para (H_2O), koja nastaje izgaranjem vodika (H) i isparavanjem sadržane vlage u gorivu, sumporov dioksid (SO_2), koji nastaje izgaranjem sumpora (S), dušik (N_2), koji se sastoji od dušika sadržanog u gorivu i dušika iz zraka za izgaranje i kisik (O_2), koji je ostao neutrošen kao višak zraka za izgaranje.

Gorenjem se dobiva toplina za mnoge industrijske procese i više od 80 % energije koje turbine zatim pretvaraju u električnu energiju. Gorenje u suvremenim industrijskim postrojenjima, i za proizvodnju procesne topline i za proizvodnju energije, karakterizira raznolikost dostupnih goriva i zahtjevi za smanjenjem potencijalno zagađujućih emisija.

Procesi u kojima se primjenjuje gorenje

Temperature kod izgaranja kreću se od 400 do 500 K pri pečenju pekarskih proizvoda i sušenju boje do 2000 K u cementarama i čeličanim. Gorenje se primjenjuje pri taljenju metala, termičkoj obradi metala, stvrdnjavanju i oblikovanju, sušenju, kalciniranju, pečenju gline, aglomeraciji, taljenju stakla, grijanju tekućina, destilaciji, proizvodnji hrane, obradi rudača itd.

Produkti gorenja

Nastavljamo s nekim od glavnih potencijalnih zagađivala koja se javljaju kao produkti izgaranja fosilnih goriva u industrijskim okruženju.

*Ugljikov dioksid*

CO_2 je osnovni produkt gorenja fosilnih goriva. To je bezbojan plin bez mirisa i gustoće veće od zraka. Na svaki kilogram ugljika spaljen u procesnoj industriji oslobađa se 3,66 kg CO_2 . CO_2 je staklenički plin i prisutan je u Zemljinoj atmosferi u koncentraciji od oko 400 dijelova na milijun (ppm). Koncentracija trenutno opasna za život i zdravlje iznosi 40 000 ppm.

Ugljikov monoksid

CO je bezbojan plin bez mirisa koji se formira kada ugljik iz goriva ne izgara potpuno. Štetni učinci na zdravlje mogu se pojaviti već u koncentracijama od 10 ppm u slučaju duljeg izlaganja. U niskoj atmosferi CO može biti dio smoga.

Dušikovi oksidi (NO_x)

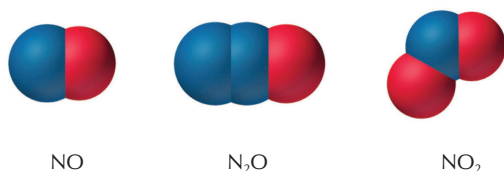
Dušikovi oksidi (ponajprije NO i NO_2) stvaraju se spaljivanjem goriva pri visokim temperaturama. Primarni izvori NO_x uključuju motorna vozila, elektrane i druga industrijska postrojenja, ali i ostale izvore (stambene i sl). Tako npr. američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) zahtijeva nadzor NO_x pri gorenju jer NO_x reagira s organskim parama u prisutnosti sunčeve svjetlosti, pri čemu nastaje "prizemni" ozon. Emisija NO_x -a može se limitirati već u procesu izgaranja, npr. uporabom plamenika s malom emisijom NO_x ili odabirom odgovarajućeg sustava paljenja.

U plamenu se NO_x može formirati trima različitim procesima, pri čemu nastaju tzv. termički NO_x , gorivni NO_x i "brzi" (engl. prompt) NO_x .

Termički NO_x nastaje na visokim temperaturama elementarnim reakcijama prema Zelodovichev mehanizmu (koji opisuje oksidaciju dušika i stvaranje NO_x -a). Gorivni NO_x nastaje reakcijom

* Prof. dr. sc. Nenad Bolf
e-pošta: bolf@fkit.hr

dušika vezanog u gorivu s kisikom u zraku za izgaranje. U plinskim gorivima ne predstavlja problem, ali u gorivima koja sadrže znatne količine vezanog dušika NO_x može činiti i do 50 % ukupne emisije NO_x . Tzv. "brzi" NO_x nastaje brzom reakcijom atmosferskog dušika s ugljikovodičnim radikalima u plamenu. Količina je uglavnom mala u usporedbi s ukupnom količinom NO_x koja nastaje izgaranjem. U većini sustava za gorenje, dominira termički NO_x , a emisija NO_x može se kontrolirati ograničenjem temperature plamena.



Slika 1 – Dušikovi oksidi

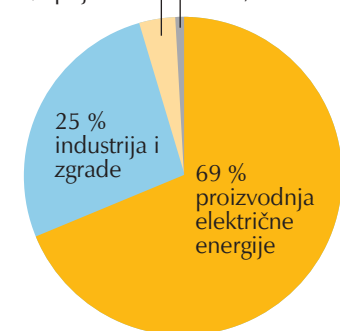
Sumporovi nusprodukti (SO_x)

Sumpor je rasprostranjen u svim sirovinama, uključujući naftu, ugljen i rudače. SO_x plinovi nastaju izgaranjem goriva koje sadrži sumpor pri proizvodnji goriva iz nafte i ekstrakcijom metala iz rudača.

SO_2 čini oko 95 % svih sumporovih oksida koji se oslobađaju tijekom gorenja. Većina SO_2 nastaje tijekom proizvodnje električne energije i u industrijskim procesima. SO_2 se otapa u vodenoj pari, pri čemu se stvara kiselina koja u interakciji s drugim plinovima i česticama u zraku formira sulfata i druge tvari štetne za ljude i okoliš. Sumporova trioksida, SO_3 , nema puno pri izgaranju, ali izaziva koroziju u hladnim dijelovima kotla. Sumporovodik, H_2S , je bezbojan, zapaljiv i otrovan plin koji može nastati izgaranjem. Određeni plinovi, poput prirodnog plina, mogu sadržavati i do 28 % H_2S . H_2S nastaje i u procesu hidrodesulfurizacije.

Postoji više načina uklanjanja sumporovih spojeva iz dimnih plinova: mokri postupak, suhi postupak, postupak s alkalnim ispiranjem dimnog plina.

6 % prijevoz



Slika 2 – SO_2 koji nastaje ljudskim djelovanjem

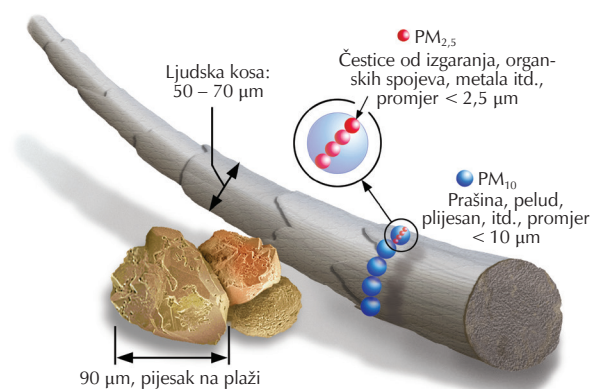
(izvor: <https://www.e-inst.com/training/combustion/sulfur-compound-emissions/>)

Lebdeće čestice

Suspendirane lebdeće čestice (engl. *particulate matter* – PM) pojam je koji se rabi za smjese mikroskopskih čvrstih čestica (partikulata) i kapljica u zraku. Neke čestice, poput prašine, prljavštine, čađe ili dima, dovoljno su velike ili obojane da se mogu vidjeti golim okom. Ostale su tako male da ih se može otkriti samo elektronskim mikroskopom.

S obzirom na mjesto nastanka lebdeće čestice dijele se na:

- **Primarne čestice** koje nastaju iz izvora izgaranja i emitiraju se izravno u atmosferu. Primjeri primarnih čestica su prašina s ceste ili crni ugljen (čađa).
- **Sekundarne čestice** koje se formiraju u atmosferi iz primarne emisije. Primjeri sekundarnih čestica su sulfati nastali emisijom SO_2 iz elektrana i industrijskih postrojenja, zatim nitrati nastali emisijama NO_x iz elektrana, automobila i drugih izvora izgaranja i ugljik nastao iz emisija organskih plinova iz industrijskih postrojenja i vozila.



Slika 3 – Usporedba veličine PM čestica

(izvor: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>)

S obzirom na veličinu čestica dijele se na:

- PM_{10} : čestice promjera 10 μm i manje (otprilike 1/7 promjera dlake ljudske kose),
- $\text{PM}_{2,5}$: sitne čestice promjera 2,5 μm i manje.

Takve čestice su toliko male da se mogu udisati i uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Neke čestice promjera manjih od 10 μm mogu se zariti duboko u pluća, a neke mogu doći čak i u krvotok. Čestice promjera manjeg od 2,5 μm predstavljaju najveći rizik za zdravlje.

Literatura i više informacija

- Chem. Eng., March 2018, p. 30 (Department Editor: Scott Jenkins).
- C. Baukal, Industrial Combustion Pollution and Control, Taylor and Francis, 2003.
- J. Dutton, Energy Conservation and Environmental Protection. Lesson 4. Online course materials, Penn State University, accessed from: www.e-education.psu.edu/egce102 (pristupljeno: 18. 1. 2020.).
- <http://cleanboiler.org/workshop/how-is-nox-formed/> (pristupljeno: 18. 1. 2020.).
- https://en.wikipedia.org/wiki/Zeldovich_mechanism (pristupljeno: 18. 1. 2020.).
- https://hr.wikipedia.org/wiki/Dimni_plin <https://repozitorij.unios.hr/islandora/object/kemos:135/preview> (pristupljeno: 18. 1. 2020.).
- https://en.wikipedia.org/wiki/Combustion#Complete_and_incomplete (pristupljeno: 18. 1. 2020.).